

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 01309956  
PUBLICATION DATE : 14-12-89

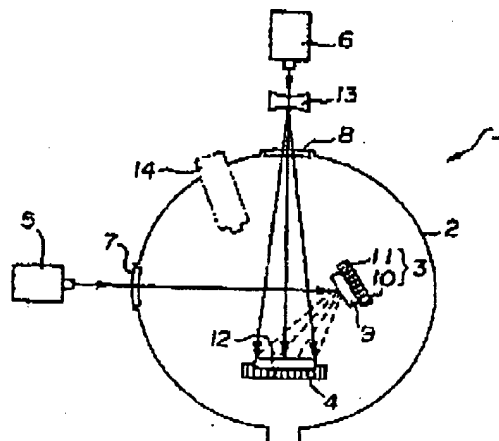
APPLICATION DATE : 09-05-88  
APPLICATION NUMBER : 63112277

APPLICANT : CHIYODENDOU HATSUDEN  
KANREN KIKI ZAIRYO GIJUTSU  
KENKYU KUMIAI;

INVENTOR : IKENO YOSHIMITSU;

INT.CL. : C23C 14/28 C04B 41/67 H01B 13/00  
H01L 39/24 // H01B 12/06

TITLE : PRODUCTION OF OXIDE  
SUPERCONDUCTOR



**ABSTRACT :** **PURPOSE:** To carry out the stable epitaxial growth of a thin superconductor film on a substrate by previously heating a substrate by means of laser beam irradiation at the time of forming a thin oxide superconductor film on the substrate by a laser PVD method.

**CONSTITUTION:** Two transparent windows 7, 8 are provided to the positions at right angles to each other in a vacuum vessel 2, and an irradiation device 5 for high-energy laser beam, such as YAG laser and excimer laser, and an irradiation device 6 for laser beam, such as CO<sub>2</sub> laser, are provided to the outsides of the above windows 7, 8, respectively. A laser beam from the laser beam irradiation device 6 is dispersed by means of a concave lens 13, passed through the transparent window 8, and allowed to irradiate a substrate 12 to be treated to preheat this substrate 12, and then, a laser beam from the high-energy laser beam irradiation device 5 is passed through the transparent window 7 and allowed to irradiate a target 9 consisting of oxide superconductor or its precursor to evaporate the target material and carry out epitaxial growth on the substrate, and further, the resulting film is subjected to heating at 800-950°C and then to slow cooling, by which the thin oxide superconductor film having high critical temp. can be stably formed on the substrate 12.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-309956

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> ⑭ 特 願 昭63-112277  
 ⑮ 出 願 昭63(1988)5月9日

⑬ Int. Cl. <sup>4</sup>	⑭ 特 願 昭63-112277	⑮ 出 願 昭63(1988)5月9日
C 23 C 14/28	ZAA	8520-4K
C 04 B 41/87	HCU	F-7472-4C
H 01 B 18/00	ZAA	Z-7384-5G
H 01 L 39/24	ZAA	B-8728-5F
H 01 B 12/08	ZAA	6959-5G 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 酸化物系超電導体の製造方法

⑰ 特 願 昭63-112277

⑱ 出 願 昭63(1988)5月9日

⑲ 発 明 者 白 井 俊 雄 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ⑳ 発 明 者 河 野 幸 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ㉑ 発 明 者 池 野 義 光 東京都江東区木場1丁目5番1号 藤倉電線株式会社内  
 ㉒ 出 願 人 超電導路電気機器・大阪府大阪市北区天満6丁目14番10号 梅田UNビル  
 材料技術研究組合  
 ㉓ 代 理 人 弁護士 志賀 正武

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

酸化物系超電導体の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

基材にレーザービームを照射して該基材を加熱するとともに、酸化物系超電導体あるいはその前駆体からなるターゲットにレーザービームを照射してターゲットの一部を蒸発させ、蒸発成分を上記基材上に堆積させ、その焼結処理を施すことを特徴とする酸化物系超電導体の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「産業上の利用分野」

この発明は、レーザー照射を用いた酸化物系超電導体の製造方法に関する。

## 「従来の技術」

近年、常電導状態から超電導状態に移行する臨界温度(T<sub>c</sub>)が極めて高い値を示す酸化物系超電導材料が相次ぎ発見されつつある。

この種の酸化物系超電導材料は、一般式 A-B-

Ce-O(ただし、AはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の周期律表第Ⅲb族元素、Bi, Sb等の周期律表第Ⅴb族元素およびTl, In等の周期律表第Ⅲb族元素のうち1種以上を示し、BはSr, Ba, Ca等の周期律表第Ⅱa族元素のうち1種以上を示す。)で表されるものである。

ところで、最近、立方晶酸化物ウランなどの硬質膜を均質かつ緻密に生成することができる方法として、レーザーPVD法(物理的蒸着法)が注目されている。

このレーザーPVD法は、真空雰囲気中に設置したセラミック製のターゲットにレーザービームを照射してターゲットの一部を加熱蒸発させ、ターゲットの近傍に設けた基板の上に成膜する方法であり、特に酸化物レーザービームなどは、セラミック材料に吸収され易い傾向があるので大出力光を照射することによってターゲットの一部を瞬間的に極めて高い蒸発温度に到達させることが可能であり、蒸発成分を大きな飛行速度で基板表面に衝突させて緻密かつ均質なセラミック膜を高効率で

-319-

## 特開平1-303956(2)

製造できることから、酸化物系超電導体の製造技術への応用が注目されている。

「発明が解決しようとする課題」

ところで、上記のレーザPVD法により酸化物系超電導体を作製するにあたっては、基板の上に生成する超電導薄膜をエピタキシャル成長させて作製するのが、超電導特性に優れた超電導体を得られるので望ましい。しかし、基板の上にエピタキシャル成長によって超電導薄膜を生成するのは、その生成条件が明確でないことから困難であるとされていた。

そして、このような背景のもとに本発明者等が鋭意研究した結果、基板の上に超電導薄膜をエピタキシャル成長させるには、上記した一般式A-B-C<sub>1-x</sub>Oで示される酸化物系超電導体において、例えばYBaCuO系では900℃以上、BiSrCaCuO系では880℃以上、TlBaCaCuO系では900℃以上に、予め基板を加熱しておくのが必要であることが把握された。

しかしながら、現在のところレーザPVDによ

り酸化物系超電導体を作製するにあたっては、基板をヒータで加熱するのが一般的であるが、基板をヒータで加熱した場合、雰囲気は減圧状態とすることなどから基板が800℃程度にまでしか昇温せず、したがってこの基板の上に超電導薄膜をエピタキシャル成長させることができないといった問題がある。

また、超電導薄膜の作製にあたり、基板の上に形成されつつある超電導薄膜と基板との間に相互反応が生じるが、その際、基板側が加熱されていることにより、温度差によって基板側成分が超電導薄膜に多く拡散し、超電導体の特性を損なう恐れがある。

「課題を解決するための手段」

そこでこの発明では、基板にレーザビームを照射して基板材を加熱するとともに、酸化物系超電導体あるいはその前駆体からなるターゲットにレーザビームを照射してターゲットの一部を蒸発させ、蒸発成分を上記基板の上に堆積させ、その後熱処理を施して酸化物系超電導体を作製することを

上記問題点の解決手段とした。

以下、この発明の製造方法の一例を図面を利用して詳しく説明する。

第1図はこの発明を実施するうえで、好適に用いられる製造装置の一例を示すもので、図中符号1は製造装置である。この製造装置1は、内部を高真空雰囲気に調整可能な容器2と、該容器2内部に設けられたターゲット設置部3および基板取付部4と、容器2に付設して容器2外に配置されたターゲット加熱用レーザビーム照射装置(以下、ターゲット用レーザと略称する)5および基板加熱用レーザビーム照射装置(以下、基板用レーザと略称する)6とから構成されたものである。

容器2は、図示例の真空ポンプに接続された筒形状のもので、その内部にはKClなどからなる二つの透明窓7、8が設けられている。これら透明窓7、8は、容器2の中心からみて90°の角度をなすように配設されたものである。

ターゲット設置部3は、上記透明窓7と対向する位置に配設されたもので、バルク状のターゲッ

ト9を固定する基台と10と、この基台10に付設された加熱ヒータ11とから構成されたものである。

基板取付部4は、上記透明窓8と対向する位置に配設されたもので、基板12を希釈自在に固定し得るものである。

ターゲット用レーザ5は、上記透明窓7を介してターゲット設置部3に対向して容器2外に配設されたもので、VAGレーザ、エキシマレーザなどの高い光エネルギーを有するレーザビームを照射し得るレーザ装置からなるものである。

基板用レーザ6は、上記透明窓8を介して基板取付部4に対向して容器2外に配設されたもので、エキシマレーザ等に比較して発振波長が長いHeガスレーザなどからなるものである。また、この基板用レーザ8と透明窓8との間には、基板レーザ6からのレーザビームを分散させて容器2内に均くための凹レンズが配設されている。

このような製造装置1を用いて酸化物系超電導体の薄膜を製造するには、まずターゲット9と基

## 特開平1-300056(2)

版12を用いる。ターゲット9としては、作製しようとする超電導体と同一組成あるいは近組成の酸化物系超電導体のバルクあるいはこのバルクの同組成あるいは酸化物系超電導体を構成する元素を含むものなどが用いられる。ここで、酸化物系超電導体とは、一般式 $A \cdot B \cdot Cu \cdot O$ （ただし、AはY, Sc, La, Yb, Er, Ho, Dy等の副周期律第Ⅲ族元素、BはSb等の副周期律第Ⅴb族元素およびTl, Bi等の副周期律第Ⅲ族元素のうち1種以上を挙げ、BはSr, Ba, Ca等の副周期律第Ⅱ族元素のうち1種以上を示す。）として表される酸化物系超電導体をいい、前項体とは酸化物系超電導体と超電導体材料との中間体をいう。そして、上記酸化物系超電導体のバルクを作製するには、例えば、酸化物系超電導体を構成する元素を含む混合粉末を焼結して不要成分を除去し、圧縮成形して得た前項体をさらに酸素存在雰囲気中で800～950℃に数時間～数十時間加熱した後、冷却する方法などによって得ることができる。また、混合粉末を焼結して得た超電導粉末を

圧縮成形することによりバルクを得ることもできる。なお、このような超電導体として具体的なものを例示すると、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Sr-Cu-O系、Nd-Sr-Ce-Cu-O系などである。

基板12としては、チタン酸ストロンチウム( $SrTiO_3$ )、酸化マグネシウム( $MgO$ )、窒素化ジルコニア( $YSZ$ )などの焼結品が、その上に超電導体層をエピタキシャル成長させることができるなどの理由により好適に用いられるが、他に金膜などを使用することもできる。

次に、ターゲット9を基板10に設置するとともに、蒸気取付部4に基板12を設け固定し、容器2内を真空とする。真空引きが終了した後、ターゲット9を回転させつつ加熱ヒータ1により加熱する。

次いで、蒸気用レーザー8を作動させてレーザービームを発生させる。するとレーザービームは、図13により分散して容器2内に散かれ、基板12表面全体を照射する。そして、このようなレ

ーザ加熱を行い、基板12がその表面上に超電導体をエピタキシャル成長させるに十分な温度、すなわち890℃程度以上にまで昇温した後、ターゲット用レーザー8を作動させてレーザービームをターゲット9に照射する。

このような操作によりターゲット9の一部がレーザー加熱によって蒸発し、飛散して部分的に昇華し、基板12上に堆積して薄膜層となる。そして、このように形成されつつある薄膜は、基板12が予め加熱されており、さらに蒸発源自身も蒸気用レーザー8によって連続的にレーザー加熱されることにより、基板12上にエピタキシャル成長して良好な結晶構造を有するものとなる。

このようにターゲット9を蒸発せしめ、蒸発成分を基板12上に堆積させて所望する厚さの薄膜を形成したならば、加熱炉を800～950℃に数時間～数十時間加熱し、その後冷却あるいは急冷する加熱処理を行う。なお、ここで冷却するに際しては、Y-Ba-Cu-O系の超電導体を作製する場合には急冷するのが好ましく、Bi-Sr-Ca-Cu-O系あるいはTl-Ca-Ba-Cu-O系の超電導体を作製する場合には急冷しても差し支えない。そして、このような熱処理により、薄膜全体で反応が進行して超電導体の生成効率が向上し、薄膜が良好な特性の超電導体膜となる。

このような製造方法によれば、蒸気用レーザー8によって基板12を予め十分な温度にまで加熱しておくので、基板12上に超電導体膜がエピタキシャル成長して良好な結晶構造を有するものとなる。また、形成しつつある薄膜を連続的に加熱するので、基板12より薄膜の方が高温となり、よって相互拡散が生じた場合に基板12の成分が薄膜中に拡散することが抑制される。

このように製造方法によれば、蒸気用レーザー8によって基板12を予め十分な温度にまで加熱しておくので、基板12上に超電導体膜がエピタキシャル成長して良好な結晶構造を有するものとなる。また、形成しつつある薄膜を連続的に加熱するので、基板12より薄膜の方が高温となり、よって相互拡散が生じた場合に基板12の成分が薄膜中に拡散することが抑制される。

なお、製造装置1に、第1図中二点線で示したイオン照射装置14を設け、薄膜形成に際してこのイオン照射装置14から陽極イオンを薄膜上に照射し、薄膜中に十分量の陽極を供給するようにしてもよい。

また、上記例では蒸材として炭素のものを用い、これの上に蒸着を行って超電導膜を形成したが、

第2図に示すように、基板内に送出線幅15および受取線幅18を配列し、これらの間にテープ状の原料17を巻送するようにして該テープ状原料17の上に連続的に超電導薄膜を形成するようにしてもよい。

#### 「実施例」

第1図に示した装置を使用するとともに、後述する各種の酸化物系超電導体のバルクからなるターゲットを用い、容器2内を10<sup>-4</sup>Torrに真空引きしてMRO製の基板上に超電導薄膜を形成した。

この場合、ターゲット用レーザ5にはArFエキシマレーザを出力1J/cm<sup>2</sup>で用い、また基板用レーザには炭酸ガスレーザを出力50Wで用いた。さらに、各種膜の形成にあたってターゲットには、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の組成比のもの、BiSrCaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>の組成比のもの、Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>の組成比のものをそれぞれ用いた。

上記各ターゲットを用いて薄膜形成し、さらに熱処理して厚さ10μmの超電導薄膜をそれぞれ

#### 例1-300056(4)

作製した。得られた超電導薄膜の臨界温度(T<sub>c</sub>)および臨界電流密度(J<sub>c</sub>)を測定し、その結果を第1表に示した。

なお、比較のため、基板をヒータで加熱してレーザ蒸着する従来法で厚さ10μmの超電導薄膜を作製し、その臨界温度および臨界電流密度を測定してその結果を第1表中の( )内に示した。

以下空白

原料	基板温度(°C)	熱処理条件	T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	920 (900)	O <sub>2</sub> 中、950°C、10h (同上)	92 (91.5)	210000 at 77K (110000)
BiSrCaCu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	830 (810)	air中、880°C、10h (同上)	75 (65)	93000 at 50K (23000)
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	940 (910)	O <sub>2</sub> 中、980°C、10h (同上)	113 (102)	350000 at 77K (180000)

第1表に示したように、本発明の方法により作製した超電導薄膜は、従来方法により作製したものに比較して臨界温度、臨界電流密度ともに優れていることが確認された。

#### 「発明の効果」

以上説明したように、この発明の酸化物系超電導体の製造方法は、原料にレーザビームを照射して該原料を加熱するとともに、酸化物系超電導体あるいはその前駆体からなるターゲットにレーザビームを照射してターゲットの一部を蒸発させ、蒸発成分を上記基材上に堆積させ、その後熱処理を施すものであるから、レーザビームによって堆積を予め十分な温度にまで加熱しておくことができるので、基材上に超電導体をエピタキシャル成長させることができ、良好な結晶状態を有し、よって優れた超電導特性を有する超電導体を作製することができる。また、生成しつつある超電導体(またはその前駆体)をレーザビームにより連続的に加熱し得るので、原料より超電導体(またはその前駆体)の方を高純にすることができ、よって

相互反応が生じた場合に基材中成分が基板中に拡散することを抑制することができ、したがって不純物の混入に起因する電導体の特性低下を防止することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

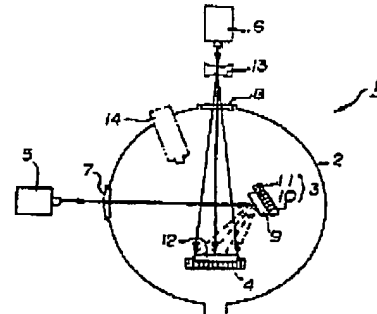
第1図および第2図はこの発明の酸化銅系超導体の製造方法を説明するための図であって、いずれも本発明を实施するための装置の例を示す概略構成図である。

- 1 ……製造装置、
- 5 ……ターゲット加熱用レーザービーム照射装置、
- 6 ……基板加熱用レーザービーム照射装置、
- 9 ……ターゲット、12 ……基板、
- 17 ……テーパー状部材。

出願人 聯合電機株式会社

特開平1-300956(5)

第1図



第2図

